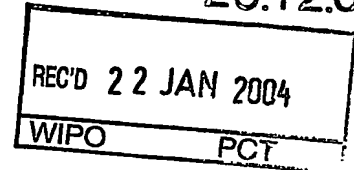


03-252  
PCT/JP03/16051

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.12.03



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2003年 3月 5日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2003-058692  
[ST. 10/C]: [JP2003-058692]

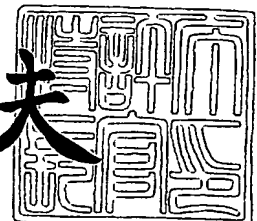
出 願 人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月19日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3105919

【書類名】 特許願

【整理番号】 P030148

【提出日】 平成15年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B32B 27/30

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 北嶋 浩一郎

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 北池 幸雄

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 安部 善紀

【発明者】

【住所又は居所】 広島県大竹市御幸町 2 0 番 1 号 三菱レイヨン株式会社  
大竹事業所内

【氏名】 藤井 秀幸

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100123788

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮崎 昭夫

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 201087

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 積層フィルムまたはシート、及びこの積層フィルムまたはシートを含む積層成形品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾 20 mm の試験片を初期のチャック間距離 25 mm、速度 50 mm/min、温度 23℃ の条件で、終点のチャック間距離 33 mm となるように引張試験を行った後の試験片を JIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、該引張試験前の試験片を JIS K 7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が 30% 以下であり、かつ鉛筆硬度（JIS K 5400 に基づく測定）が 2B 以上であるアクリル樹脂層（A）と、熱可塑性樹脂層（C）と、を有する積層フィルムまたはシート。

【請求項 2】 さらに加飾層（B）を有する請求項 1 記載の積層フィルムまたはシート。

【請求項 3】 前記アクリル樹脂層（A）の熱変形温度（ASTM D 648 に基づく測定）が 80℃ 以上である、請求項 1 または 2 記載の積層フィルムまたはシート。

【請求項 4】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層フィルムまたはシートを、基材に積層することにより得られる積層成形品。

【請求項 5】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層フィルムまたはシートに、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後、該射出成形金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより得られる積層成形品。

【請求項 6】 請求項 1 から 3 のいずれかに記載の積層フィルムまたはシートに、真空成形または圧空成形を施し、その後、射出成形金型内に挿入し、該射出成形金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより得られる積層成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、積層フィルムまたはシート、及びこの積層フィルムまたはシートを

含む積層成形品に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

低コストで成形品に意匠性を付与する方法として、インサート成形法またはインモールド成形法がある。インサート成形法は、印刷等の加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを、あらかじめ真空成形等によって三次元の形状に成形し、不要なシートまたはフィルム部分を除去した後、射出成形金型内に移し、基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。一方、インモールド成形法は、印刷等の加飾を施したポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂などのシート、あるいはフィルムを射出成形金型内に設置し、真空成形を施した後、同じ金型内で基材となる樹脂を射出成形することにより一体化させた成形品を得るものである。

## 【0003】

ところで、近年、アクリル樹脂層を有する積層フィルムまたはシートを用いることによって、高級感や深み感といった意匠性を付加することが求められてきている。このような、インサート成形法またはインモールド成形法で好適に使用でき、アクリル樹脂層としてアクリル樹脂フィルムまたはシートを積層した積層フィルムまたはシートが開示されている（例えば、特許文献1～4参照）。

## 【0004】

インサート成形、またはインモールド成形に用いることができる表面硬度と耐熱性に優れた、アクリル樹脂フィルムとして、特定の組成からなるゴム含有重合体と、特定の組成からなる熱可塑性重合体とを特定の割合で混合してなるアクリル樹脂フィルムが開示されている（例えば、特許文献5～8参照。）。このようなアクリル樹脂フィルムは、成形品に加飾性を付与するばかりでなく、クリア塗装の代替材料としての機能を有する。

## 【0005】

また、インモールド成形に用いることができるゴム成分を含有する多層構造重合体からなる、加工性、柔軟性に富んだアクリル樹脂フィルムが開示されている

(例えば、特許文献9参照。)

#### 【0006】

一方、従来、ゴムを含有するアクリル樹脂からなるアクリル樹脂フィルムは、透明性、耐候性、柔軟性、加工性における優れた特性を活かし、各種樹脂成形品、木工製品、および金属成形品の表面に積層し、車輛内外装、家具・ドア材・窓枠・巾木・浴室内装等の建材用途等の表皮材、マーキングフィルム、高輝度反射材被覆用フィルムとして使用されている。

#### 【0007】

従来、上記用途に用いられているアクリル樹脂フィルム用原料としては、様々な樹脂組成物が提案され、実用化されている。このうち、特に耐候性、透明性に優れ、かつ耐折り曲げ白化性等の耐ストレス白化性に優れたアクリル樹脂フィルムを与える原料として、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、およびグラフト交叉剤を重合体の構成成分とする特定構造の多層構造重合体が知られている(例えば、特許文献10、11参照。)。また、同様の特性を有するアクリル樹脂フィルムの原料としての多層構造重合体が開示されている(例えば、特許文献12～14参照。)

#### 【0008】

近年、インサート成形法、またはインモールド成形法により成形された、表層にアクリル樹脂層を有する部材が、車輛用途に用いられている。

#### 【0009】

特定の平均粒子径のゴム含有重合体を特定量含有することで、表面硬度、耐熱性、成形性に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる(例えば、特許文献5参照。)。平均粒子径 $0.2\mu\text{m}$ 未満のゴム含有重合体を使用することで、透明性に優れた塗装代替用アクリル樹脂フィルムが得られる(例えば、特許文献7参照。)。特定の構造を有するゴム含有重合体を使用することで、表面硬度、耐熱性を損なうことなく、耐可塑剤白化性と成形性を両立した塗装代替用アクリル樹脂フィルムが得られる(例えば、特許文献8参照。)。T<sub>g</sub>が約105℃のハード芯構造のゴム含有重合体を使用したアクリル樹脂フィルムが提案されており、表面硬度に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる(例えば、特許文献6参照。)

しかしながら、これらのアクリル樹脂フィルムを積層フィルムまたはシートに適用した場合、インモールド成形またはインサート成形の工程において、耐成形白化性に懸念がある。

#### 【0010】

具体的には、(1) インサート成形では、真空成形後に積層フィルムまたはシートの不要な部分を取り除くため、またインモールド成形では、基材樹脂からはみ出した積層フィルムまたはシートを取り除くため、打ち抜き加工を行うと、成形品の端部で積層フィルムまたはシートのアクリル樹脂層に白化が生じるため、成形品の意匠性が損なわれる、(2) アンダーカットデザインの成形品を金型から取り外す際に、変形により積層フィルムまたはシートのアクリル樹脂層に白化が生じる、(3) 文字等の凸デザインを有する成形品を得るために、凹みのある金型を使用した際、真空または圧空成形後も凹み部分では、積層フィルムまたはシートが金型に追従せず、さらに積層フィルムまたはシートの温度が $T_g$ 以下の状態で、基材樹脂を射出成形しなければならないため、樹脂圧により積層フィルムまたはシートが延伸されると、アクリル樹脂層に白化が生じ、場合によっては割れてしまう。

#### 【0011】

上述した積層フィルムまたはシートの耐成形白化性の問題により、積層フィルムまたはシートの不要な部分を打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出した積層フィルムまたはシートを取り除く、デザイン上の制約がある、場合によっては白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要になるなど、工業的利用価値が低かった。特許文献1～4のアクリル樹脂層を有する積層フィルムおよびシートにおいては、これら耐成形白化性の重要性および解決策に関して、全く言及していない。

#### 【0012】

また例えば、耐候性、耐溶剤性、耐ストレス白化性、耐水白化性、および透明性に優れたアクリル樹脂フィルムが得られる(例えば、特許文献10～14参照)。しかしながら、該公報には、得られたアクリル樹脂フィルムを積層フィルムまたはシートに適用した場合のインサート成形、またはインモールド成形に関

する記述はなく、さらには、表面硬度、耐熱性に関する記述もない。また、実施例に記載されている組成のアクリル樹脂フィルムの表面硬度、耐熱性は、いずれも車輛用途に必要なレベルに達していない。加工性、柔軟性に富み、かつ該アクリル樹脂フィルムのインモールド成形に関して記述しているものがあるが（例えば、特許文献9参照。）、上述のアクリル樹脂フィルム同様、表面硬度、耐熱性は車輛用途の必要レベルに達していない。

**【0013】****【特許文献1】**

特開2000-86853号公報

**【特許文献2】**

特開2001-232660号公報

**【特許文献3】**

特開2001-334609号公報

**【特許文献4】**

特開2002-3620号公報

**【特許文献5】**

特開平8-323934号公報

**【特許文献6】**

特開平11-147237号公報

**【特許文献7】**

特開2002-80678号公報

**【特許文献8】**

特開2002-80679号公報

**【特許文献9】**

特開平8-267500号公報

**【特許文献10】**

特公昭62-19309号公報

**【特許文献11】**

特公昭63-8983号公報



## 【特許文献 12】

特開平 11-60876 号公報

## 【特許文献 13】

特開平 11-335511 号公報

## 【特許文献 14】

特開 2001-81266 号公報

## 【特許文献 15】

特許第 2808251 号公報

## 【特許文献 16】

国際公開第 97/28950 号パンフレット

## 【非特許文献 1】

Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989)

## 【0014】

## 【発明が解決しようとする課題】

車両用積層フィルムまたはシートの必要な性能として、表面の耐擦傷性が挙げられる。その性能の指標として、鉛筆硬度が 2B 以上であることが求められる。鉛筆硬度が 2B 以上である積層フィルムまたはシートの場合、該積層フィルムまたはシートを用いて得られた積層成形品は、実用的な耐擦傷性を有し、さらに成形品になるまでの工程中で擦傷による外観不良を起こす問題が少ないため、ドアウエストガーニッシュ、フロントコントロールパネル、パワーウィンドウスイッチパネル、エアバッグカバーなど、各種車両用部材に使用できる。

## 【0015】

以上のような状況に鑑み、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車両用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を有する積層フィルムまたはシート、及びこの積層シートを含む積層成形品を提供することを本発明の目的とする。

## 【0016】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するための本発明によれば、アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、該引張試験前の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が30%以下であり、かつ鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であるアクリル樹脂層（A）と、熱可塑性樹脂層（C）と、を有する積層フィルムまたはシート、及びこの積層シートを含む積層成形品を提供する。

#### 【0017】

本発明によれば、インサート成形、またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足する積層フィルムまたはシート、及びこの積層フィルムまたはシートを含む積層成形品を提供することができる。

#### 【0018】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の積層フィルムまたはシートは、アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、該引張試験前の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が30%以下であり、かつ鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であるアクリル樹脂層（A）と、熱可塑性樹脂層（C）と、を有することを特徴とする。

#### 【0019】

なお、積層フィルムまたはシートにインサート成形、またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化は、アクリル樹脂層（A）を形成するためのアクリル樹脂をフィルム状に成形した場合に、そのアクリル樹脂フィルムを特定条件下での引張試験における、引張試験前の試験片と引張試験後の試験片とをJIS

K 7 1 3 6 (曇価の測定方法) の試験方法で測定した値の差に対応している。

【0020】

アクリル樹脂フィルムとした場合に、上記試験方法にて測定した引張試験前と引張試験後との試験片の値の差が30%以下のアクリル樹脂層(A)を用いた場合、インサート成形またはインモールド成形を施す工程で生じる成形白化が目立たなくなるため、印刷柄が消えることなく、また意匠性が低下することなく成形品を得ることができるため、工業的利用価値は高い。上記試験方法にて測定した値の差は、10%以下がより好ましく、最も好ましくは5%以下である。

【0021】

また、アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度300mm/min、温度15℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように行った引張試験前と試験後の試験片をJIS K 7 1 3 6 (曇価の測定方法) の試験方法にて測定した値の差は10%以下であることが好ましい。この条件下で上記試験方法にて測定した値の差が10%以下の場合、通常の木目・メタリック柄よりも白化した部分が目立つ漆黒調などの印刷柄においても成形白化が目立たなくなるため、工業的利用価値は極めて高くなる。該条件下で上記試験方法にて測定した値の差は、5%以下がより好ましく、最も好ましくは1%以下である。

【0022】

さらに、本発明の積層フィルムまたはシートは、鉛筆硬度(JIS K 5 4 0 0に基づく測定)が2B以上である。さらにHB以上がより好ましく、最も好ましくはF以上である。鉛筆硬度が2B以上の積層フィルムまたはシートは、インサート成形またはインモールド成形を施す工程中で傷がつきにくく、さらに成形品の耐擦傷性も良好である。また、車輛用途に使用される場合、積層フィルムまたはシートの鉛筆硬度がHB以上であると、フロントコントロールパネル等の擦傷の可能性が高い部位に使用することが可能となるため、用途拡大の観点から工業上非常に有用である。鉛筆硬度がF以上であると、ガーゼなど表面の粗い布で擦傷しても傷が目立たなく、鉛筆硬度が2Hの積層フィルムまたはシートを用いた成形品と同等の実用上の耐擦傷性能を付与することができるため、工業的利用

価値は非常に高い。

### 【0023】

積層フィルムまたはシートおよび積層成形品の鉛筆硬度は、アクリル樹脂層（A）となるアクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度の影響を強く受けるため、アクリル樹脂層（A）となるアクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度はやはり2B以上である。上述の理由により、さらにHB以上がより好ましく、最も好ましくはF以上である。また、上述のように、車輛用途に使用される場合、アクリル樹脂層（A）となるアクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度がHB以上であると工業上非常に有用であり、F以上であると工業的利用価値は非常に高い。

### 【0024】

本発明に使用されるアクリル樹脂層（A）は、熱変形温度（ASTM D648に基づく測定）が80℃以上であることが好ましい。熱変形温度が80℃以上の場合、高温で長時間曝露した際に、積層フィルムまたはシートのアクリル樹脂層（A）に白化、曇りが見られないため、工業的利用価値は高い。また、車輛用途において、フロントコントロールパネルなど、車内で直射日光受ける部分にも該積層フィルムまたはシートを使用することができ、用途がさらに拡大するという観点から、熱変形温度が90℃以上であることがより好ましい。

### 【0025】

特に限定されるわけではないが、上述のような耐成形白化性と表面硬度、耐熱性を両立する積層フィルムまたはシートは、以下に示す多層構造重合体（I）、またはこれとメタクリル酸アルキルエステルを主成分とする熱可塑性樹脂（II）を有する樹脂組成物（III）、から得られるアクリル樹脂層（A）を用いることで得られる。

### 【0026】

#### （1）多層構造重合体（I）

##### 最内層重合体（I-A）

（I-A1）アクリル酸アルキルエステル 50～99.9質量%

（I-A2）メタクリル酸アルキルエステル 0～49.9質量%

（I-A3）共重合可能な二重結合を有する

(I-A1)、(I-A2) 以外の単量体	0～20 質量%
(I-A4) 多官能性単量体	0～10 質量%
(I-A5) グラフト交叉剤	0.1～5 質量%
中間層重合体 (I-B)	
(I-B1) アクリル酸アルキルエステル	9.9～90 質量%
(I-B2) メタクリル酸アルキルエステル	9.9～90 質量%
(I-B3) 共重合可能な二重結合を有する	
(I-B1)、(I-B2) 以外の単量体	0～20 質量%
(I-B4) 多官能性単量体	0～10 質量%
(I-B5) グラフト交叉剤	0.1～5 質量%
最外層重合体 (I-C)	
(I-C1) メタクリル酸アルキルエステル	80～100 質量%
(I-C2) アクリル酸アルキルエステル	0～20 質量%
(I-C3) 共重合可能な二重結合を有する	
(I-C1)、(I-C2) 以外の単量体	0～20 質量%。

**【0027】**

なお、中間層重合体 (I-B) は、最内層重合体 (I-A) とは異なる組成である。以上を構成成分とし、中間層重合体 (I-B) 単独の Tg が 25～100℃であることが好ましい。

**【0028】**

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A1) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル等が挙げられる。これらは単独または二種以上を混合して使用することができる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸 n-ブチルである。

**【0029】**

最内層重合体 (I-A) を構成する成分 (I-A2) のメタクリル酸アルキルエステルは、必要に応じて用いることができ、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良

い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0030】

最内層重合体(I-A)を構成する成分(I-A3)の、共重合可能な二重結合を有する(I-A1)、(I-A2)以外の単量体は、必要に応じて用いることができる。その具体例としては、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

#### 【0031】

最内層重合体(I-A)を構成する成分(I-A4)の多官能性単量体は、必要に応じて用いることができる。多官能性単量体とは、同程度の共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは1,3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

#### 【0032】

また、多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

#### 【0033】

最内層重合体(I-A)を構成するグラフト交叉剤(I-A5)とは、異なる共重合性の二重結合を1分子内に2個以上有する単量体と定義する。その具体例としては、共重合性の $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、

メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤 (I-A5) は、主としてそのエステルの共役不飽和結合が、アリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに速く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

#### 【0034】

最内層重合体 (I-A) 中のアクリル酸アルキルエステル (I-A1) の含有量は、50～99.9質量%が好ましい。得られる積層フィルムまたはシートの耐成形白化性の観点から、より好ましくは55質量%以上、最も好ましくは60質量%以上である。また、得られる積層フィルムまたはシートの表面硬度の観点から、より好ましくは79.9質量%以下、最も好ましくは69.9質量%以下である。

#### 【0035】

最内層重合体 (I-A) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-A2) の含有量は、0～49.9質量%が好ましい。より好ましくは20質量%以上、最も好ましくは30質量%以上である。また、より好ましくは44.9質量%以下、最も好ましくは39.9質量%以下である。

#### 【0036】

最内層重合体 (I-A) 中の、共重合可能な二重結合を有する (I-A1)、(I-A2) 以外の単量体 (I-A3) は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

#### 【0037】

最内層重合体 (I-A) 中の多官能性単量体 (I-A4) の含有量は、0～10質量%が好ましい。より好ましくは0.1質量%以上、6質量%以下である。

#### 【0038】

最内層重合体 (I-A) 中のグラフト交叉剤 (I-A5) の含有量は、0.1

～5質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、5質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靱さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上、2質量%以下である。

#### 【0039】

特に限定されるわけではないが、最内層重合体(I-A)単独の $T_g$ は、 $10^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましい。より好ましくは $0^{\circ}\text{C}$ 以下である。該 $T_g$ が $10^{\circ}\text{C}$ 以下の場合、得られる多層構造重合体は好ましい耐衝撃性を発現するため、好ましい。なお、 $T_g$ の値は、ポリマーハンドブック [Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989) (非特許文献1)] に記載されている値を用いてFOXの式から算出することができる。

#### 【0040】

多層構造重合体中の最内層重合体(I-A)の含有量は15～50質量%が好ましい。15質量%以上の場合、得られる積層フィルムまたはシートに耐成形白化性を付与することができ、アクリル樹脂層(A)をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性と積層フィルムまたはシートのインサート成形およびインモールド成形可能な靱性を両立させることができる。また、50質量%以下の場合、車輛用途に必要な表面硬度および耐熱性を兼ね備えた積層フィルムまたはシートが得られるため、好ましい。より好ましくは35質量%以下である。

#### 【0041】

最内層重合体(I-A)は、単層でも多層でも良いが、より好ましくは2層である。特に限定はされないが、最内層重合体(I-A)中の2層の単量体構成比は異なっていることが好ましい。

#### 【0042】

最内層重合体(I-A)が2層からなる場合、得られる積層フィルムまたはシートの耐成形白化性、耐衝撃性、および表面硬度の観点から、内側層(I-A<sub>1</sub>)の $T_g$ は外側層(I-A<sub>2</sub>)の $T_g$ よりも低いほうが好ましい。具体的には、内側層(I-A<sub>1</sub>)の $T_g$ は、耐成形白化性および耐衝撃性の観点から $-30^{\circ}\text{C}$



未満が好ましく、外側層 (I-A<sub>2</sub>) の T<sub>g</sub> は、表面硬度の観点から -15℃ ~ 10℃ が好ましい。また、表面硬度の観点から、最内層重合体 (I-A) 中の内側層 (I-A<sub>1</sub>) の含有量は 1 ~ 20 質量% が好ましく、外側層 (I-A<sub>2</sub>) の含有量は 80 ~ 99 質量% が好ましい。

#### 【0043】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B1) のアクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル、アクリル酸 2-エチルヘキシル、アクリル酸 n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸 n-ブチルである。

#### 【0044】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B2) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0045】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B3) の、共重合可能な二重結合を有する (I-B1)、(I-B2) 以外の単量体は、必要に応じて用いることができる。その具体例としては、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

#### 【0046】

中間層重合体 (I-B) を構成する成分 (I-B4) の多官能性単量体は、必要に応じて用いればよい。その具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート等のアルキレ

ングリコールジメタクリレートを用いることが好ましい。また、ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等のポリビニルベンゼン等も使用可能である。これらのうち、好ましいものは1, 3-ブチレングリコールジメタクリレートである。

#### 【0047】

また、多官能性単量体が全く作用しない場合でも、グラフト交叉剤が存在する限り、かなり安定な多層構造重合体を与える。例えば、熱間強度等が厳しく要求されたりする場合など、その添加目的に応じて任意に行えばよい。

#### 【0048】

中間層重合体 (I-B) を構成するグラフト交叉剤 (I-B5) としては、共重合性の  $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸またはジカルボン酸のアリル、メタリル、またはクロチルエステル等が挙げられる。特に、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、またはフマル酸のアリルエステルが好ましい。これらのうち、メタクリル酸アリルエステルが優れた効果を奏し、好ましい。その他、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等も有効である。グラフト交叉剤 (I-B5) は、主としてそのエステルの共役不飽和結合が、アリル基、メタリル基、またはクロチル基よりはるかに速く反応し、化学的に結合する。この間、アリル基、メタリル基、またはクロチル基の実質上かなりの部分は、次層重合体の重合中に有効に働き、隣接二層間にグラフト結合を与える。

#### 【0049】

中間層重合体 (I-B) 中のアクリル酸アルキルエステル (I-B1) の含有量は、9.9~90質量%が好ましい。得られる積層フィルムまたはシートの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは19.9質量%以上、最も好ましくは29.9質量%以上である。また、より好ましくは60質量%以下、最も好ましくは50質量%以下である。

#### 【0050】

中間層重合体 (I-B) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-B2) の含有量は、9.9~90質量%が好ましい。得られる積層フィルムまたはシートの耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の観点から、より好ましくは39.9質量%以上、最も好ましくは49.9質量%以上である。また、より好ましくは80

質量%以下、最も好ましくは70質量%以下である。

【0051】

中間層重合体(I-B)中の、共重合可能な二重結合を有する(I-B1)、(I-B2)以外の単量体(I-B3)の含有量は、0~20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

【0052】

中間層重合体(I-B)中の多官能性単量体(I-B4)の含有量は、0~10質量%が好ましい。より好ましくは6質量%以下である。

【0053】

中間層重合体(I-B)中のグラフト交叉剤(I-B5)の含有量は、0.1~5質量%が好ましい。0.1質量%以上の含有量では、得られる多層構造重合体を、透明性等の光学的物性を低下させずに成形することができる。また、5質量%以下の含有量では、多層構造重合体に十分な柔軟性、強靱さを付与することができるため、好ましい。より好ましくは0.5質量%以上であり、2質量%以下である。

【0054】

中間層重合体(I-B)単独のT<sub>g</sub>は、25~100℃の範囲であることが好ましい。T<sub>g</sub>が25℃以上の場合、得られる積層フィルムまたはシートの表面硬度および耐熱性が車輛用途に必要なレベルとなり、好ましい。より好ましくは40℃以上、最も好ましくは50℃以上である。またT<sub>g</sub>が100℃以下の場合、アクリル樹脂層(A)をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性が良好で、耐成形白化性の良好な積層フィルムまたはシートが得られるため、好ましい。より好ましくは80℃以下、最も好ましくは70℃以下である。

【0055】

このように、特定の組成およびT<sub>g</sub>の中間層重合体(I-B)を設けることで、これまで実現困難であった、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性を両立させる積層フィルムまたはシートを得ることができる。

【0056】

特に限定されるわけではないが、好ましい多層構造重合体中の中間層重合体(

I-B) の含有量は、5～35質量%が好ましい。この範囲内であれば、上述の耐成形白化性と、表面硬度および耐熱性を両立するために重要な中間層重合体 (I-B) の機能を発現させることができるとともに、得られる積層フィルムまたはシートその他の物性、例えば、アクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができるため好ましい。より好ましくは20質量%以下である。

#### 【0057】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C1) のメタクリル酸アルキルエステルは、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル等が挙げられる。これらは、単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはメタクリル酸メチルである。

#### 【0058】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C2) のアクリル酸アルキルエステルは、必要に応じて用いることができ、直鎖状、分岐鎖状のいずれでも良い。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル等が挙げられる。これらは単独で、または二種以上を混合して使用できる。これらのうち、好ましいものはアクリル酸メチル、アクリル酸n-ブチルである。

#### 【0059】

最外層重合体 (I-C) を構成する成分 (I-C3) の、共重合可能な二重結合を有する (I-C1)、(I-C2) 以外の単量体は、必要に応じて用いることができる。その具体例としては、低級アルコキシアクリレート、シアノエチルアクリレート、アクリルアミド、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル性単量体、スチレン、アルキル置換スチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

#### 【0060】

最外層重合体 (I-C) 中のメタクリル酸アルキルエステル (I-C1) の含

有量は、80～100質量%が好ましい。得られる積層フィルムまたはシートの表面硬度、耐熱性の観点から、より好ましくは90質量%以上、最も好ましくは93質量%以上である。また、より好ましくは99質量%以下である。

#### 【0061】

最外層重合体(I-C)中のアクリル酸アルキルエステル(I-C2)の含有量は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは1質量%以上である。また、より好ましくは10質量%以下、最も好ましくは7質量%以下である。

#### 【0062】

最外層重合体(I-C)中の、共重合可能な二重結合を有する(I-C1)、(I-C2)以外の単量体(I-C3)の含有量は、0～20質量%が好ましい。より好ましくは15質量%以下である。

#### 【0063】

特に限定されないが、最外層重合体(I-C)の重合時に連鎖移動剤を使用し、最外層重合体(I-C)の分子量を調整することができる。この連鎖移動剤は通常ラジカル重合に用いられるものの中から選択して用いるのが好ましく、具体例としては、炭素数2～20のアルキルメルカプタン、メルカプト酸類、チオフェノール、四塩化炭素等が挙げられ、これらは単独、または二種以上を混合して使用できる。連鎖移動剤の含有量は、該重合体(I-C)の単量体((I-C1)～(I-C3))100質量部に対して、0.01～5質量部が好ましい。より好ましくは0.2質量部以上、最も好ましくは0.4質量部以上である。

#### 【0064】

特に限定されないが、最外層重合体(I-C)単独のT<sub>g</sub>は、60℃以上が好ましい。該T<sub>g</sub>が60℃以上の場合、車輛用途に適した表面硬度、および耐熱性を有する積層フィルムまたはシートが得られるため、好ましい。より好ましくは80℃以上、最も好ましくは90℃以上である。

#### 【0065】

特に限定されないが、多層構造重合体中の最外層重合体(I-C)の含有量は15～80質量%が好ましい。該含有量が15質量%以上の場合、表面硬度、および耐熱性の観点から好ましい。より好ましくは45質量%以上である。また該

含有量が80質量%以下の場合、得られる積層フィルムまたはシートに耐成形白化性、インサート成形およびインモールド成形可能な靱性を付与することができるため、好ましい。

#### 【0066】

本発明の積層フィルムまたはシートで使用されるアクリル樹脂層(A)を構成する多層構造重合体(I)は、上述した各(I-A)、(I-B)、および(I-C)の重合体層から構成されるものであるが、さらに該積層フィルムまたはシートが目的とする、優れた耐成形白化性を得るためには、多層構造重合体のゲル含有率が50%以上であることが好ましい。より好ましくは60%以上である。この場合のゲル含有率とは、所定量(抽出前質量)の多層構造重合体をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し(抽出後質量)、以下の方法にて算出した値のものである:

$$\text{ゲル含有率}(\%) = \text{抽出後質量}(\text{g}) / \text{抽出前質量}(\text{g}) \times 100。$$

#### 【0067】

耐成形白化性の点から述べると、ゲル含有率は大きい程有利であるが、易成形性の点から述べると、ある量以上のフリーポリマーの存在が必要であるため、ゲル含有率は80%以下が好ましい。

#### 【0068】

多層構造重合体を製造するに際しては、多層構造重合体の重量平均粒子径は、 $0.03\mu\text{m} \sim 0.3\mu\text{m}$ の範囲が好ましい。得られる積層フィルムまたはシートの機械的特性の観点から、より好ましくは $0.07\mu\text{m}$ 以上、最も好ましくは $0.09\mu\text{m}$ 以上である。また、耐成形白化性および透明性の観点から、より好ましくは $0.15\mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $0.13\mu\text{m}$ 以下である。なお、重量平均粒子径は、大塚電子(株)製の光散乱光度計DLS-700を用い、動的光散乱法で測定することができる。

#### 【0069】

多層構造重合体の製造法としては、乳化重合法による逐次多段重合法が最も適した重合法であるが、特にこれに制限されることはなく、例えば、乳化重合後、

最外層重合体 (I-C) の重合時に懸濁重合系に転換させる乳化懸濁重合法によっても行うことができる。

#### 【0070】

また、特に限定されるわけではないが、多層構造重合体を乳化重合により製造する場合は、多層構造重合体中の最内層重合体 (I-A) を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し重合した後、中間層重合体 (I-B)、および最外層重合体 (I-C) を与える単量体、あるいは単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法が好ましい。

#### 【0071】

最内層重合体 (I-A) を与える単量体混合物を、あらかじめ水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合させることにより、特にアセトン中に分散させた際に、その分散液中に存在する直径  $55\mu\text{m}$  以上の粒子の数が多層構造重合体  $100\text{g}$  あたり  $0\sim 50$  個である多層構造重合体を容易に得ることができる。アクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形した後に印刷を施す場合、こうして得られた多層構造重合体を原料に用いたアクリル樹脂層 (A) 用アクリル樹脂フィルムは、フィルム中のフィッシュアイ数が少ないという特性を有し、特に印刷抜けが発生しやすい印圧の低い淡色の木目柄やメタリック調、漆黒調等のベタ刷りのグラビア印刷を施した場合でも、印刷抜けが少なく、高いレベルでの印刷性を有するため、好ましい。

#### 【0072】

乳化液を調製する際に使用される界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、およびノニオン系の界面活性剤が使用できるが、特にアニオン系の界面活性剤が好ましい。アニオン系界面活性剤としては、ロジン石鹼、オレイン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、N-ラウロイルザルコシン酸ナトリウム、アルケニルコハク酸ジカリウム系等のカルボン酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム等の硫酸エステル塩、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム系等のスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエー

テルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩等が挙げられる。このうち、特に昨今問題となっている内分泌かく乱化学物質からの生態系保全の点から、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸ナトリウム系等のリン酸エステル塩が好ましい。上記界面活性剤の好ましい具体例としては、三洋化成工業社製のNC-718、東邦化学工業社製のフォスファノールLS-529、フォスファノールRS-610NA、フォスファノールRS-620NA、フォスファノールRS-630NA、フォスファノールRS-640NA、フォスファノールRS-650NA、フォスファノールRS-660NA、花王社製のラテムルP-0404、ラテムルP-0405、ラテムルP-0406、ラテムルP-0407等が挙げられる。

#### 【0073】

また、乳化液を調製する方法としては、水中に単量体混合物を仕込んだ後界面活性剤を投入する方法、水中に界面活性剤を仕込んだ後単量体混合物を投入する方法、単量体混合物中に界面活性剤を仕込んだ後水を投入する方法等が挙げられる。このうち、水中に単量体混合物を仕込んだ後界面活性剤を投入する方法、および水中に界面活性剤を仕込んだ後単量体混合物を投入する方法、が多層構造重合体を得る方法としては好ましい。

#### 【0074】

また、最内層重合体(I-A)を与える単量体混合物を水、および界面活性剤と混合して調製した乳化液を調製するための混合装置としては、攪拌翼を備えた攪拌機およびホモジナイザー、ホモミキサー等の各種強制乳化装置、膜乳化装置等が挙げられる。

#### 【0075】

また、調製する乳化液としては、単量体混合物の油中に水滴が分散したW/O型、水中に単量体混合物の油滴が分散したO/W型のいずれの分散構造でも使用することができるが、特に水中に単量体混合物の油滴が分散したO/W型で、分散相の油滴の直径が $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

#### 【0076】



一方、多層構造重合体を構成する最内層重合体（I-A）、中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を形成する際に使用する重合開始剤は公知のものが使用でき、その添加方法は、水相、単量体相のいずれか片方、または双方に添加する方法を用いることができる。特に好ましい開始剤としては、過酸化剤、アゾ系開始剤、または酸化剤・還元剤を組み合わせたレドックス系開始剤が用いられる。レドックス系開始剤が好ましく、特に、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリット・ヒドロパーオキサイドを組み合わせたスルホキシレート系開始剤が好ましい。

#### 【0077】

特に、上述の最内層重合体（I-A）を与える単量体混合物を水および界面活性剤と混合して調製した乳化液を反応器に供給し、重合した後、中間層重合体（I-B）および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物をそれぞれ順に反応器に供給し、重合する方法においては、硫酸第一鉄・エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩・ロンガリットを含む水溶液を重合温度まで昇温した後、調製した乳化液を反応器に供給して重合し、次いで過酸化剤等の重合開始剤を含む中間層重合体（I-B）、および最外層重合体（I-C）を与える単量体混合物を順次反応器に供給し、重合する方法が、本発明の多層構造重合体を得る方法としては最も好ましい。

#### 【0078】

なお、重合温度は用いる重合開始剤の種類や量によって異なるが、好ましくは40～120℃、さらに好ましくは60～95℃である。

#### 【0079】

上記の方法で得られる好ましい多層構造重合体を含むポリマーラテックスを必要に応じて濾材を配した濾過装置を用いて処理することができる。この濾過処理は、重合中に発生するスケールのラテックスからの除去、あるいは重合原料中、また重合中に外部から混入する夾雑物を除去するためのものであり、多層構造重合体を得るためにより好ましい方法である。

#### 【0080】

なお、その際使用される濾材を配した濾過装置としては、袋状のメッシュフィ

ルターを利用したISPフィルターズ・ピーターイー・リミテッド社のGAFフィルターシステムや円筒型濾過室内の内側面に円筒型の濾材を配し、該濾材内に攪拌翼を配した遠心分離型濾過装置、あるいは濾材が該濾材面に対して水平の円運動および垂直の振幅運動をする振動型濾過装置が好ましい。

#### 【0081】

多層構造重合体は、上述の方法で製造した重合体ラテックスから多層構造重合体を回収することによって製造することができる。重合体ラテックスから多層構造重合体を回収する方法としては、特に限定はされないが、塩析または酸析凝固、あるいは噴霧乾燥、凍結乾燥等の方法が挙げられ、粉状で回収される。

#### 【0082】

このうち、金属塩を用いて塩析処理する場合、最終的に得られた多層構造重合体中への残存金属含有量を800ppm以下にすることが好ましい。特に、マグネシウム、ナトリウム等の水との親和性の強い金属塩を塩析剤として使用する際は、その残存金属含有量を極力少なくしないと、最終的に得られた多層構造重合体を原料としたアクリル樹脂層(A)を有する積層フィルムまたはシートを沸騰水中に浸漬する際、アクリル樹脂層(A)において白化現象を生じ、実用上大きな問題となる。なお、カルシウム系、硫酸系凝固を行うと、比較的良好な傾向を示すが、いずれにしても優れた耐水白化性を与えるためには、残存金属量を800ppm以下にすることが必要であり、微量であるほどよい。

#### 【0083】

本発明で使用されるアクリル樹脂層(A)としては、多層構造重合体(I)を単独で用いることができるが、以下に示す熱可塑性重合体(II)を併用した樹脂組成物(III)を用いることもできる。

#### 【0084】

##### (2) 熱可塑性重合体(II)

熱可塑性重合体(II)は、メタクリル酸アルキルエステル(II-A)を主成分としていることが好ましい。具体的には、炭素数1~4のメタクリル酸アルキルエステル(II-A)を50~100質量%含有し、必要によりアクリル酸アルキルエステル(II-B)0~50質量%と、必要により(II-A)、(

II-B) と共重合可能な二重結合を有する (II-A)、(II-B) 以外の単量体 (II-C) の少なくとも一種 0~50 質量%と、を含み、還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) が 0.15 g/L 以下である重合体である。このような熱可塑性重合体 (II) を併用することで、表面硬度、耐熱性を高めることができる。したがって、ガラス転移温度が 80℃以上、好ましくは 90℃以上であることが好ましい。

#### 【0085】

熱可塑性重合体 (II) を構成するメタクリル酸アルキルエステル (II-A) としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸 n-ブチル等が挙げられるが、これらのうちメタクリル酸メチルが好ましい。

#### 【0086】

熱可塑性重合体 (II) を構成するアクリル酸アルキルエステル (II-B) は、必要に応じて用いることができる。その具体例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸 n-ブチル等が使用できるが、これらのうちアクリル酸メチルが好ましい。

#### 【0087】

熱可塑性重合体 (II) を構成する、共重合可能な二重結合を有する (II-A)、(II-B) 以外の単量体 (II-C) としては、公知の単量体を必要に応じて使用できる。

#### 【0088】

熱可塑性重合体 (II) 中のメタクリル酸アルキルエステル (II-A) の含有量は、得られる積層フィルムまたはシートの表面硬度および耐熱性の観点から、50~100 質量%が好ましい。より好ましくは 80 質量%以上であり、99.9 質量%以下である。

#### 【0089】

熱可塑性重合体 (II) 中のアクリル酸アルキルエステル (II-B) の含有量は、得られる積層フィルムまたはシートのアクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性、インサート成形およびインモールド成形可

能な靱性を付与する観点から、0～50質量%が好ましい。より好ましくは0.1質量%以上であり、20質量%以下である。

#### 【0090】

熱可塑性重合体 (II) を構成する、共重合可能な二重結合を有する (II-A)、(II-B) 以外の単量体 (II-C) の含有量は、0～50質量%が好ましい。

#### 【0091】

熱可塑性重合体 (II) の還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定) は、得られる積層フィルムまたはシートのインサート成形性およびインモールド成形性、およびアクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性の観点から、0.15 g/L 以下が好ましい。より好ましくは 0.1 g/L 以下である。

#### 【0092】

##### (3) 樹脂組成物 (III)

本発明の樹脂組成物 (III) は、多重構造重合体 (I) と熱可塑性重合体 (II) を含む。得られる積層フィルムまたはシートの耐成形白化性の観点から、樹脂組成物 (III) 中の多重構造重合体 (I) の含有量は、より好ましくは 50質量%以上、最も好ましくは 70質量%以上である。樹脂組成物 (III) 中の熱可塑性重合体 (II) の含有量は、より好ましくは 50質量%以下、最も好ましくは 30質量%以下である。

#### 【0093】

本発明の樹脂組成物 (III) の好ましいゲル含有率は、積層フィルムまたはシートの耐成形白化性およびアクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性の観点から、50～80%であることが好ましい。より好ましいゲル含有率は 60%以上であり、70%以下、さらに最も好ましくは 68%以下である。

#### 【0094】

本発明の樹脂組成物 (III) は、上述の熱可塑性重合体 (II) とは別に、重合体の還元粘度 (重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃

で測定)が0.15 g/Lを越える熱可塑性重合体 (I V) を使用することができる。該熱可塑性重合体 (I V) は、メタクリル酸メチル50~100質量%を含有し、必要によりこれと共重合可能なメタクリル酸メチル以外のビニル単量体の少なくとも1種0~50質量%を含み、アクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形する場合の製膜性を良好とする成分である。

#### 【0095】

本発明に使用されるアクリル樹脂層 (A) は、必要に応じて、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、加工助剤、可塑剤、耐衝撃剤、発泡剤、充填剤、抗菌剤、防カビ剤、離型剤、帯電防止剤、着色剤、艶消し剤、紫外線吸収剤、光安定化剤等を含むことができる。

#### 【0096】

基材、印刷等の色柄、着色剤等の保護の点では、耐候性を付与するために、紫外線吸収剤が添加されることが好ましい。使用される紫外線吸収剤の分子量は300以上であることが好ましく、より好ましくは400以上である。分子量が300以上の紫外線吸収剤を使用すると、射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施す際の紫外線吸収剤の揮発による金型汚れ等を防止することができる。また一般的に、分子量が高い紫外線吸収剤ほど、積層フィルムまたはシート状態に加工した後の長期的なブリードアウトが起こりにくく、分子量が低いものよりも紫外線吸収性能が長期間に渡り持続する。

#### 【0097】

さらに、紫外線吸収剤の分子量が300以上であると、アクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形する場合、アクリル樹脂フィルム状物がTダイから熔融押出され冷却ロールで冷やされるまでの間に、紫外線吸収剤が揮発する量が少ない。従って、残留する紫外線吸収剤の量が十分なので良好な性能を発現する。また、揮発した紫外線吸収剤がTダイ上部にあるTダイを吊るすチェーンや排気用のフードの上で再結晶して経時的に成長し、これがやがてフィルム上に落ちて、外観上の欠陥になるという問題も少なくなる。

#### 【0098】

紫外線吸収剤の種類は、特に限定されないが、分子量400以上のベンゾトリ

アゾール系または分子量400以上のトリアジン系のものが特に好ましく使用できる。前者の具体例としては、チバスペシャルティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、旭電化工業社製の商品名：アデカスタブLA-31、後者の具体例としては、チバスペシャルティケミカルズ社製の商品名：チヌビン1577等が挙げられる。

#### 【0099】

本発明の積層フィルムまたはシートが車輛用途に使用されることを想定すると、各種自動車メーカーの車輛規格にある耐整髪料性、および耐芳香剤性の特性が重要である。これらの特性を考慮すると、使用する紫外線吸収剤は、整髪料、および芳香剤を積層フィルムまたはシートに塗布した際に紫外線吸収剤が結晶化しにくい、チバスペシャルティケミカルズ社製の商品名：チヌビン234、チヌビン329、チヌビン1577が特に好ましい。この種の紫外線吸収剤を使用すると、整髪料、および芳香剤が付いた時に外観変化が起こらない。また、積層フィルムまたはシートの耐光性、及び耐薬品性をより向上させるために、ヒンダードアミン系光安定剤等のラジカル捕捉剤を、これらの紫外線吸収剤と併用するのが好ましい。

#### 【0100】

さらに、必要に応じて公知の方法により本発明のアクリル樹脂層(A)の光沢を低減させることで、本発明の積層成形品の表面光沢を低減することができる。具体的には、無機充填剤、または架橋性高分子粒子を混練する方法、エポキシ基含有単量体を共重合する方法、水酸基を有する直鎖状重合体を使用する方法、エンボス加工する方法等で実施することができる。また、本発明のアクリル樹脂アクリル樹脂層(A)に着色加工したものをを用いることができる。

#### 【0101】

上記配合剤の添加方法としては、本発明のアクリル樹脂層(A)を形成するための押出機に多層構造重合体とともに供給する方法と、予め多層構造重合体に配合剤を添加した混合物を各種混練機にて混練混合する方法がある。後者の方法に使用する混練機としては、通常の単軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、ロール混練機等が挙げられる。

## 【0102】

また、本発明の積層フィルムまたはシートは、アクリル樹脂層（A）のほかに、アクリル樹脂層（A）を支え、衝撃や変形等の外力に対して取扱上十分な強度を発現させる等の目的で熱可塑性樹脂層（C）を用いる。熱可塑性樹脂層（C）を用いることで、例えば、インサート成形等でフィルムを真空成形した後に金型から取り外したり、その真空成形品を射出成形用金型に装填したりするときにこむる衝撃や変形に対しても、割れ等が生じ難く、取扱性が良好となる。

## 【0103】

本発明の熱可塑性樹脂層（C）としては、特に限定されず、公知の熱可塑性樹脂を用いることができる。例えば、アクリル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂）、AS樹脂（アクリロニトリル-スチレン樹脂）、塩化ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリオレフィン等があげられる。これらの中でも、印刷性、積層フィルムまたはシートの二次成形性を考慮すると、アクリル樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリオレフィンが好ましい。

## 【0104】

本発明の熱可塑性樹脂層（C）には、他に、一般の配合剤、例えば、安定剤、滑剤、可塑剤、耐衝撃助剤、着色剤、紫外線吸収剤等を含有させても良い。

## 【0105】

上記配合剤の添加方法としては、本発明の熱可塑性樹脂層（C）を形成するための押出機に熱可塑性樹脂とともに供給する方法と、予め熱可塑性樹脂に配合剤を添加した混合物を各種混練機にて混練混合する方法がある。後者の方法に使用する混練機としては、通常の単軸押出機、二軸押出機、バンバリミキサー、ロール混練機等が挙げられる。

## 【0106】

本発明の積層フィルムまたはシートは、アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定し

た値と、該引張試験前の試験片を J I S K 7 1 3 6 (曇価の測定方法) の試験方法にて測定した値との差が 3 0 % 以下であり、かつ鉛筆硬度 (J I S K 5 4 0 0 に基づく測定) が 2 B 以上であるアクリル樹脂層 (A) と、熱可塑性樹脂層 (C) と、を有する積層フィルムまたはシートである。上述のアクリル樹脂層 (A) を用いることにより、インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を有する積層フィルムまたはシートが得られる。

#### 【0107】

本発明の積層フィルムまたはシートの形成方法としては、アクリル樹脂層 (A) および熱可塑性樹脂層 (C) をあらかじめフィルム状に成形した後に積層する方法、熱可塑性樹脂層 (C) をあらかじめフィルムまたはシート状に成形しておいたものにアクリル樹脂層 (A) を溶融押出しながら同時に積層する方法、アクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形しておいたものに熱可塑性樹脂層 (C) を溶融押出しながら同時に積層する方法、アクリル樹脂層 (A) と熱可塑性樹脂層 (C) を溶融押出しながら同時に積層する方法等が挙げられる。

#### 【0108】

アクリル樹脂層 (A) として用いるアクリル樹脂フィルムの製造法としては、溶融流延法や、Tダイ法、インフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法等の公知の成形方法が挙げられる。なお、フィルム化する場合、経済性の点から Tダイ法が好ましい。

#### 【0109】

熱可塑性樹脂層 (C) として用いる熱可塑性樹脂フィルムまたはシートの製造法としては、公知の方法で製造することができる。経済性の点から Tダイ法、インフレーション法などの溶融押出法、カレンダー法等が好ましい。

#### 【0110】

アクリル樹脂フィルムと熱可塑性樹脂フィルムまたはシートとを積層する方法としては、アクリル樹脂フィルムと熱可塑性樹脂フィルムまたはシートを、ドライラミネート、ウェットラミネート、ホットメルトラミネートなどでラミネートする方法等の積層方法があげられる。熱融着可能であれば、加熱プレスラミネー



ト法で積層することもできる。

#### 【0111】

アクリル樹脂層（A）を溶融押出しながら同時に熱可塑性樹脂フィルムまたはシートと積層する方法、熱可塑性樹脂層（C）を溶融押出しながら同時にアクリル樹脂フィルムと積層する方法としては、あらかじめ成形しておいたフィルムまたはシートに樹脂をTダイ等でフィルムまたはシート状に溶融押出しながらラミネートする押出ラミネート等があげられる。

#### 【0112】

アクリル樹脂層（A）と熱可塑性樹脂層（C）を溶融押出しながら同時に積層する方法としては、フィードブロック法や多数マニホールド法などでダイ内で接着する方法や、一つのダイに複数のダイリップを設けダイ外で接着する方法等の共押出成形による積層方法があげられる。

なお、Tダイ法によりアクリル樹脂フィルムを成形する場合、金属ロール、非金属ロール、金属ベルトから選ばれる複数のロールまたはベルトに挟持して製膜する方法を用いれば、得られるアクリル樹脂フィルムの表面平滑性を向上させ、アクリル樹脂フィルムに印刷処理した際の印刷抜けを抑制することができる。

#### 【0113】

なお、金属ロールとしては、金属製の鏡面タッチロール；特許第2808251号公報（特許文献15）またはWO97/28950号公報（特許文献16）に記載の金属スリーブ（金属製薄膜パイプ）と成型用ロールからなるスリーブタッチ方式で使用するロール等を例示することができる。また、非金属ロールとしては、シリコンゴム性等のタッチロール等を例示することができる。更に、金属ベルトとしては、金属製のエンドレスベルト等を例示することができる。なお、これらの金属ロール、非金属ロール及び金属ベルトを複数種類組み合わせて使用することもできる。

#### 【0114】

以上に述べた、金属ロール、非金属ロール、金属ベルトから選ばれる複数のロールまたはベルトに挟持して製膜する方法では、溶融押出後のアクリル樹脂組成物を、実質的にバンク（樹脂溜まり）が無い状態で挟持し、実質的に圧延される

ことなく面転写させて製膜することが好ましい。

【0115】

バンク（樹脂溜まり）を形成することなく製膜した場合は、冷却過程にあるアクリル樹脂組成物が圧延されることなく面転写されるため、この方法で製膜したアクリル樹脂フィルムの加熱収縮率を低減することもできる。

【0116】

なお、金属ロール、非金属ロール、金属ベルトから選ばれる複数のロールまたはベルトを使用して製膜する場合に、使用する少なくとも1本の金属ロール、非金属ロール又は金属ベルトの表面にエンボス加工、マット加工等の形状加工を施すことによって、アクリル樹脂フィルムの片面あるいは両面に形状転写させることもできる。

【0117】

本発明で使用されるアクリル樹脂層（A）の厚みは、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $30 \mu\text{m} \sim 200 \mu\text{m}$ である。 $500 \mu\text{m}$ 以下の場合、積層フィルムまたはシートをインサート成形およびインモールド成形に適した剛性であり、アクリル樹脂層（A）をあらかじめフィルム状に成形する場合に安定して製造することができるため、好ましい。 $10 \mu\text{m}$ 以上の場合、基材の保護性、得られる積層成形品に深み感を付与することができるため、好ましい。

【0118】

成形品に塗装によって十分な厚みの塗膜を作るためには、十数回の重ね塗りが必要であり、コストがかかり、生産性が極端に悪くなるのに対して、本発明の積層成形品であれば、アクリル樹脂層（A）自体が塗膜となるため、容易に非常に厚い塗膜を形成することができ、工業的利用価値は高い。

【0119】

本発明の熱可塑性樹脂層（C）の厚みは、必要に応じて適宜決めればよいが、通常、 $20 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度とする。

【0120】

また、本発明の積層フィルムまたはシートは、アクリル樹脂層（A）と熱可塑性樹脂層（C）のほかに、加飾層（B）を設けることもできる。尚、加飾層（B

) は、本発明の積層フィルムまたはシートに意匠性を付与するためのものである。

#### 【0121】

本発明の加飾層 (B) を設ける位置は、特に限定はされないが、アクリル樹脂層 (A) と熱可塑性樹脂層 (C) の間に設けることが好ましい。これにより、加飾層 (B) を保護でき、且つ深みのある意匠性を実現することもできる。

#### 【0122】

本発明の加飾層 (B) としては、公知のものが使用できるが、印刷層または金属層が好ましい。印刷層は、グラビア印刷法、フレキソ印刷法、シルクスクリーン印刷法等の公知の印刷法で形成することができる。木目調や金属調などの任意の柄を形成することができる。金属層は、真空蒸着法、スパッタリング法、メッキ法等の公知の方法で形成することができる。加飾層 (B) の厚みは、必要に応じて適宜決めればよいが、通常、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

#### 【0123】

本発明のアクリル樹脂層 (A) および熱可塑性樹脂層 (C) をあらかじめフィルムまたはシート状に成形する場合には、このフィルムまたはシート上に加飾層 (B) を形成させることができる。この場合、フィルムまたはシートの片側に加飾層 (B) を形成させたものを用いることが好ましく、積層フィルムおよびシート化時には印刷面を非表面に配することが印刷面の保護や高級感の付与の点から好ましい。

#### 【0124】

前述の、アクリル樹脂層 (A) および熱可塑性樹脂層 (C) をあらかじめフィルム状に成形した後に積層する方法においては、加飾層 (B) をアクリル樹脂フィルム上に形成させた後に、加飾層 (B) 側を熱可塑性樹脂層 (C) に対面させて積層する方法、加飾層 (B) を熱可塑性樹脂フィルム上に形成させた後に、加飾層 (B) 側をアクリル樹脂層 (A) に対面させて積層する方法があげられる。

#### 【0125】

前述の、熱可塑性樹脂層 (C) をあらかじめフィルムまたはシート状に成形しておいたものにアクリル樹脂層 (A) を溶融押出しながら同時に積層する方法、

アクリル樹脂層 (A) をあらかじめフィルム状に成形しておいたものに熱可塑性樹脂層 (C) を溶融押出しながら同時に積層する方法においては、あらかじめ成形したフィルムまたはシート上に加飾層 (B) を形成させた後に、加飾層 (B) 側に樹脂を T ダイ等から溶融押出しながら積層する方法があげられる。

【0126】

また、本発明の積層フィルムまたはシートでは、さらに着色層 (D) を形成してもよい。

【0127】

本発明の着色層 (D) を設ける位置は、特に限定はされないが、アクリル樹脂層 (A) と加飾層 (B) との間、あるいは加飾層 (B) と熱可塑性樹脂層 (C) との間に設けることが好ましい。

【0128】

透明な着色層 (D) をアクリル樹脂層 (A) と加飾層 (B) との間に設けることにより、同一の加飾層 (B) で種々の色調を有する外観とすることができる。

【0129】

例えば、印刷法により加飾層 (B) を設ける場合など、印刷工程上で版やインキ等を変更することなく、色調の異なる意匠の積層フィルムまたはシートを容易に得ることができる。特に加飾層 (B) として金属調の印刷層や金属層を用いた場合、透明な着色層 (D) を設けることにより、シルバーメタリック、ゴールドメタリック、ブルーメタリック等の種々の色相を有するメタリック外観とすることができるので好ましい。

【0130】

着色層 (D) を加飾層 (B) と熱可塑性樹脂層 (C) との間に設けることにより、同一の加飾層 (B) で種々の色調の背景色を有する外観とすることができる。

【0131】

例えば、印刷法により加飾層 (B) を設ける場合など、背景色は着色層 (D) の色を利用し、背景色以外の図柄のみを印刷するようにすることで、印刷工程上で版やインキ等を変更することなく、色調の異なる意匠の積層フィルムまたはシ

ートを容易に得ることができる。特に加飾層 (B) として金属調の印刷層等の透過性の金属調加飾層を用いた場合、着色層 (D) を設けることにより、シルバーメタリック、ゴールドメタリック、ブルーメタリック等の種々の色相を有するメタリック外観とすることができるので好ましい。

#### 【0132】

着色層 (D) は、グラビア印刷法、フレキソグラフ印刷法、シルクスクリーン印刷法等により形成することができる。また、アクリル樹脂に代表される透明材料に染料や顔料を添加した透明着色熱可塑性樹脂をあらかじめフィルム状に成形しておき、ドライラミネート、ウェットラミネート、ホットメルトラミネートなどで他の層とラミネートする方法、他の層とともに共押出成形する方法、他の層に透明着色熱可塑性樹脂を溶融押出しながらラミネートする方法等により着色層 (D) を形成するとすることもできる。透明着色フィルムは、接着剤層を介して、あるいは、熱融着等により積層することができる。

#### 【0133】

着色層 (D) として、透明樹脂フィルムを用いる場合は、透明樹脂フィルム上に加飾層 (B) として印刷を施すこともできる。

#### 【0134】

着色層 (D) の膜厚は必要に応じて適宜決めればよいが、通常、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$  程度であることが好ましい。

#### 【0135】

本発明の積層成形品は、アクリル樹脂層 (A) が最表面になるように積層フィルムまたはシートを溶融接着等により基材に積層したことを特徴とするものである。

#### 【0136】

基材となる樹脂は、積層フィルムまたはシートと溶融接着可能なものであることが好ましい。例えば、ABS樹脂、AS樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル系樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が挙げられる。接着性の点でABS樹脂、AS樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、あるいはこれらを主成分とする樹脂が好

ましく、特にABS樹脂、ポリカーボネート樹脂あるいはこれらを主成分とする樹脂がより好ましい。ただし、ポリオレフィン樹脂等の熱融着しない基材樹脂でも接着性の層を用いることで積層フィルムまたはシートと基材とを成形時に接着させることは可能である。

#### 【0137】

本発明の積層成形品は、二次元形状の積層体に成形する場合、熱融着できる基材に対しては、熱ラミネーション等の公知の方法を用いることができる。熱融着しない基材に対しては、接着剤を介して貼り合せることは可能である。

#### 【0138】

三次元形状の積層体に成形する場合は、インサート成形法やインモールド成形法等の公知の方法を用いることができる。

#### 【0139】

インサート成形法は、積層フィルムまたはシートを予め真空成形または圧空成形を施しておき、その後、射出成形金型に装填し、その射出成形金型内で基材である樹脂を射出成形することで、積層フィルムまたはシートと基材を一体化する。

#### 【0140】

インモールド成形法は、積層フィルムまたはシートを真空引き機能を持つ射出成形金型内で真空成形または圧空成形を施し、その後、その射出成形金型内で基材である樹脂を射出成形することで、積層フィルムまたはシートと基材を一体化する。

#### 【0141】

真空成形時または圧空成形時の加熱温度は、積層フィルムまたはシートが軟化する温度以上が望ましい。具体的には積層フィルムまたはシートの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常70℃以上であることが好ましい。また、あまり温度が高くと、表面外観が悪化したり、離型性が悪くなったりする傾向にある。これも積層フィルムまたはシートの熱的性質あるいは成形品の形状に左右されるが、通常は170℃以下が好ましい。

#### 【0142】

さらに、エネルギー効率の観点からは、真空成形時の予備加熱温度は低い方が好ましい。具体的には135℃以下が好ましい。また、予備加熱温度が低くとも成形ができる積層フィルムまたはシートは、予備加熱温度を低くする代わりに予備加熱時間を短くすることもできる。この場合は、真空成形のハイサイクル化が可能となり、工業的利用価値が高い。

#### 【0143】

比較的絞りの浅い成形品の場合は、予備成形することなく、射出成形金型に直接装填し、射出される熔融樹脂の樹脂温度と樹脂圧力のみで積層フィルムまたはシートを成形、積層しても良い。この場合、耐成形白化性良好な本発明の積層フィルムまたはシートは極めて有利である。

#### 【0144】

このように、真空成形により積層フィルムまたはシートに三次元形状を付与する場合、積層フィルムまたはシートは高温時の伸度に富んでおり、非常に有利である。

#### 【0145】

本発明の積層フィルムまたはシートを積層した積層成形品は、インストルメントパネル、コンソールボックス、メーターカバー、ドアロックペゼル、ステアリングホイール、パワーウィンドウスイッチベース、センタークラスター、ダッシュボード等の自動車内装用途、ウェザーストリップ、バンパー、バンパーガード、サイドマッドガード、ボディーパネル、スポイラー、フロントグリル、ストラットマウント、ホイールキャップ、センターピラー、ドアミラー、センターオーナメント、サイドモール、ドアモール、ウインドモール等、窓、ヘッドランプカバー、テールランプカバー、風防部品等の自動車外装用途、AV機器や家具製品のフロントパネル、ボタン、エンブレム、表面化粧材等の用途、携帯電話等のハウジング、表示窓、ボタン等の用途、さらには家具用外装材用途、壁面、天井、床等の建築用内装材用途、サイディング等の外壁、塀、屋根、門扉、破風板等の建築用外装材用途、窓枠、扉、手すり、敷居、鴨居等の家具類の表面化粧材用途、各種ディスプレイ、レンズ、ミラー、ゴーグル、窓ガラス等の光学部材用途、あるいは電車、航空機、船舶等の自動車以外の各種乗り物の内外装用途、瓶、化

粧品容器、小物入れ等の各種包装容器および材料、景品や小物等の雑貨等のその他各種用途等に好適に使用することができる。

#### 【0146】

本発明の積層フィルムまたはシートは、耐成形白化性、表面硬度および耐熱性の性能を両立させたものであり、従来の使用用途を飛躍的に広げることが可能である。特に、本発明の積層フィルムまたはシートにインサート成形およびインモールド成形を施した際の耐成形白化性に優れており、本発明の積層フィルムまたはシートを用いることにより、打ち抜き加工のかわりに手作業ではみ出した積層フィルムまたはシートを取り除く、デザイン上の制約がある、白化した部分を再加熱して白味を取り除く作業工程が必要でなくなる、ために工業的利用価値が極めて高い。

#### 【0147】

##### 【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は実施例により限定されるものではない。なお、実施例中の「部」とあるのは「質量部」を表し、「%」は「質量%」を表す。また、実施例中の略号は以下のとおりである。

#### 【0148】

メチルメタクリレート	MMA
メチルアクリレート	MA
n-ブチルアクリレート	n-BA
スチレン	St
1, 3-ブチレンジリコールジメタクリレート	1, 3-BD
アリルメタクリレート	AMA
クメンハイドロパーオキシド	CHP
t-ブチルハイドロパーオキシド	t-BH
t-ヘキシルハイドロパーオキシド	t-HH
n-オクチルメルカプタン	n-OM
エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム	EDTA。

#### 【0149】



### <1. 多層構造重合体 (I-1) の製造>

攪拌機を備えた容器に脱イオン水10.8部を仕込んだ後、MMA 0.3部、n-BA 4.5部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤（東邦化学工業社製：フォスファノールRS610NA）1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

#### 【0150】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水139.2部を投入し、75℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり該重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体 (I-1-A<sub>1</sub>) の重合を完結した。続いて、MMA 9.6部、n-BA 14.4部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体 (I-1-A<sub>2</sub>) を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体 (I-1-A<sub>1</sub>) 単独のT<sub>g</sub>は-48℃、架橋弾性重合体 (I-1-A<sub>2</sub>) 単独のT<sub>g</sub>は-10℃であった。

#### 【0151】

続いて、MMA 6部、MA 4部、AMA 0.075部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体 (I-1-B) を形成させた。なお、中間層重合体 (I-1-B) 単独のT<sub>g</sub>は60℃であった。

#### 【0152】

次いで、MMA 57部、MA 3部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体 (I-1-C) を形成し、多層構造重合体 (I-1) の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体 (I-1-C

）単独の  $T_g$  は  $99^{\circ}\text{C}$  であった。

#### 【0153】

重合後測定した重量平均粒子径は  $0.11\mu\text{m}$  であった。

#### 【0154】

得られた多層構造重合体 (I-1) の重合体ラテックスを濾材に SUS 製のメッシュ (平均目開き  $62\mu\text{m}$ ) を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム 3.5 部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体 (I-1) を得た。多層構造重合体 (I-1) のゲル含有率は、70% であった。

#### 【0155】

##### <2. 多層構造重合体 (I-2) の製造>

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 10.8 部を仕込んだ後、MMA 0.3 部、 $n$ -BA 4.5 部、1,3-BD 0.2 部、AMA 0.05 部、CHP 0.025 部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤 (東邦化学工業社製: フォスファノール RS610NA) 1.3 部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を 20 分間継続し、乳化液を調製した。

#### 【0156】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水 139.2 部を投入し、 $75^{\circ}\text{C}$  に昇温し、さらに、イオン交換水 5 部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.20 部、硫酸第一鉄 0.0001 部、EDTA 0.0003 部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を 8 分間にわたり該重合容器に滴下した後、15 分間反応を継続させ、最内層重合体 (I-2-A<sub>1</sub>) の重合を完結した。続いて、MMA 9.6 部、 $n$ -BA 14.4 部、1,3-BD 1.0 部、AMA 0.25 部からなる単量体混合物を CHP 0.016 部と共に 90 分間にわたり該重合容器に滴下した後、60 分間反応を継続させ、架橋弾性重合体 (I-2-A<sub>2</sub>) を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体 (I-2-A<sub>1</sub>) 単独の  $T_g$  は  $-48^{\circ}\text{C}$ 、架橋弾性重合体 (I-2-A<sub>2</sub>) 単独の  $T_g$  は  $-10^{\circ}\text{C}$  であった。

## 【0157】

続いて、MMA 6部、MA 4部、AMA 0.075部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体(I-2-B)を形成させた。なお、中間層重合体(I-2-B)単独のT<sub>g</sub>は60℃であった。

## 【0158】

次いで、MMA 59.4部、MA 0.6部、n-OM 0.264部、t-BH 0.075部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体(I-2-C)を形成し、多層構造重合体(I-2)の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体(I-2-C)単独のT<sub>g</sub>は104℃であった。

## 【0159】

重合後測定した重量平均粒子径は0.11μmであった。

## 【0160】

得られた多層構造重合体(I-2)の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ(平均目開き62μm)を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム3.5部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体(I-2)を得た。多層構造重合体(I-2)のゲル含有率は、70%であった。

## 【0161】

## &lt;3. 多層構造重合体(I-3)の製造&gt;

攪拌機を備えた容器に脱イオン水 8.5部を仕込んだ後、MMA 0.3部、n-BA 4.5部、1,3-BD 0.2部、AMA 0.05部、CHP 0.025部からなる単量体混合物を投入し、室温下にて攪拌混合した。次いで、乳化剤 1.3部を攪拌しながら上記容器に投入し、再度攪拌を20分間継続し、乳化液を調製した。

## 【0162】

次に、冷却器付き重合容器内に脱イオン水186.5部を投入し、70℃に昇温し、さらに、イオン交換水5部にソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート

0.20部、硫酸第一鉄0.0001部、EDTA 0.0003部を加えて調製した混合物を該重合容器内に一括投入した。次いで、窒素下で攪拌しながら、乳化液を8分間にわたり重合容器に滴下した後、15分間反応を継続させ、最内層重合体(I-3-A<sub>1</sub>)の重合を完結した。続いて、MMA 1.5部、n-BA 22.5部、1,3-BD 1.0部、AMA 0.25部からなる単量体混合物をCHP 0.016部と共に90分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、架橋弾性重合体(I-3-A<sub>2</sub>)を含む架橋ゴム弾性体を得た。なお、最内層重合体(I-3-A<sub>1</sub>)および架橋弾性重合体(I-3-A<sub>2</sub>)各々のT<sub>g</sub>は-48℃であった。

#### 【0163】

続いて、MMA 6部、n-BA 4部、AMA 0.075部からなる単量体混合物をCHP 0.0125部と共に45分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、中間層重合体(I-3-B)を形成させた。なお、中間層重合体(I-3-B)単独のT<sub>g</sub>は20℃であった。

#### 【0164】

次いで、MMA 55.2部、n-BA 4.8部、n-OM 0.19部、t-BH 0.08部からなる単量体混合物を140分間にわたり該重合容器に滴下した後、60分間反応を継続させ、最外層重合体(I-3-C)を形成し、多層構造重合体(I-3)の重合体ラテックスを得た。なお、最外層重合体(I-3-C)単独のT<sub>g</sub>は84℃であった。

#### 【0165】

重合後測定した重量平均粒子径は0.12μmであった。

#### 【0166】

得られた多層構造重合体(I-3)の重合体ラテックスを濾材にSUS製のメッシュ(平均目開き62μm)を取り付けた振動型濾過装置を用い濾過した後、酢酸カルシウム3部を含む水溶液中で塩析させ、水洗回収後、乾燥し、粉体状の多層構造重合体(I-3)を得た。多層構造重合体(I-3)のゲル含有率は、60%であった。

#### 【0167】

#### < 4. 多層構造重合体 (I-4) の製造 >

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水 310部を入れ80℃に昇温し、以下に示す(イ)を添加し、攪拌を行いながら以下に示す原料(ロ)(最内層重合体(I-4-A)用原料)を連続的に添加し、その後さらに120分間重合を行い、最内層重合体(I-4-A)のラテックスを得た。なお、最内層重合体(I-4-A)単独のT<sub>g</sub>は-35℃であった。

##### 【0168】

そのラテックスに、引き続いて、脱イオン水 10部およびソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.15部を加え、15分間保持し、攪拌を行いながら、窒素雰囲気下80℃で、以下に示す原料(ハ)(最外層重合体(I-4-C)用原料)を100分間にわたって連続的に添加し、その後さらに80℃で60分間連続して重合を行うことにより最外層重合体(I-4-C)を形成し、多層構造重合体(I-4)のラテックスを得た。なお、最外層重合体(I-4-C)単独のT<sub>g</sub>は99℃であった。得られた多層構造重合体(I-4)の重量平均粒子径は0.12 μmであった。

##### 【0169】

この多層構造重合体(I-4)ラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体(I-4)を得た。

##### 【0170】

(イ) モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸40%と	
ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸60%との	
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	0.5部
炭酸ナトリウム	0.1部
ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.5部
硫酸第一鉄	0.00024部
EDTA	0.00072部
(ロ) n-BA	81.0部
St	19.0部

AMA	1. 0 部
t-BH	0. 2 5 部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と	
ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との	
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1. 1 部
(ハ) MMA	57. 0 部
MA	3. 0 部
n-OM	0. 2 部
t-BH	0. 1 部。

## 【0171】

## &lt; 5. 層構造重合体 (I-5) の製造 &gt;

窒素雰囲気下、還流冷却器付き反応容器に脱イオン水 244 部を入れ 80℃ に昇温し、以下に示す (ニ) を添加し、攪拌を行いながら以下に示す原料 (ホ) (最内層重合体 (I-5-A<sub>1</sub>) 用原料) の 1/15 を仕込み、15 分保持した。その後、残りの原料 (ホ) を水に対する単量体混合物の増加率 8% / 時間で連続的に添加した。その後 60 分間保持して、最内層重合体 (I-5-A<sub>1</sub>) のラテックスを得た。なお、最内層重合体 (I-5-A<sub>1</sub>) 単独の T<sub>g</sub> は 24℃ であった。

## 【0172】

続いて、そのラテックスにソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0. 6 部を加え、15 分保持し、窒素雰囲気下 80℃ で攪拌を行いながら、以下に示す原料 (ヘ) (架橋弾性重合体 (I-5-A<sub>2</sub>) 用原料) を水に対する単量体混合物の増加率 4% / 時間で連続的に添加した。その後 120 分間保持して、架橋弾性重合体 (I-5-A<sub>2</sub>) の重合を行うことにより、ゴム重合体 ((I-5-A<sub>1</sub>) + (I-5-A<sub>2</sub>)) のラテックスを得た。なお、架橋弾性重合体 (I-5-A<sub>2</sub>) 単独の T<sub>g</sub> は -38℃ であった。

## 【0173】

このラテックスに、引き続いて、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0. 4 部を加え、15 分保持し、窒素雰囲気下 80℃ で攪拌を行いながら、以下

に示す原料 (ト) (最外層重合体 (I-5-C) 用原料) を水に対する単量体混合物の増加率 10% / 時間で連続的に添加した。その後 60 分間保持して最外層重合体 (I-5-C) の重合を行うことにより、多層構造重合体 (I-5) ラテックスを得た。なお、最外層重合体 (I-5-C) 単独の  $T_g$  は  $99^{\circ}\text{C}$  であった。得られた多層構造重合体 (I-5) の重量平均粒子径は  $0.28\mu\text{m}$  であった。

#### 【0174】

この多層構造重合体 (I-5) ラテックスに対して、酢酸カルシウムを用いて凝析、凝集、固化反応を行い、ろ過、水洗後乾燥して多層構造重合体 (I-5) を得た。

#### 【0175】

(ニ) ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート	0.6 部
硫酸第一鉄	0.00012 部
EDTA	0.0003 部
(ホ) MMA	22.0 部
n-B A	15.0 部
S t	3.0 部
AMA	0.4 部
1, 3-B D	0.14 部
t-B H	0.18 部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と	
ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との	
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物	1.0 部
(ヘ) n-B A	50.0 部
S t	10.0 部
AMA	0.4 部
1, 3-B D	0.14 部
t-H H	0.2 部
モノ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 40% と	

ジ (ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル) リン酸 60% との  
水酸化ナトリウムの混合物の部分中和物

	1. 0 部
(ト) MMA	57. 0 部
MA	3. 0 部
n-OM	0. 3 部
t-BH	0. 06 部。

#### 【0176】

得られた多層構造重合体 (I) [(I-1) ~ (I-5)]、熱可塑性重合体 (II)、樹脂組成物 (III)、アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、および積層成形品は、以下の試験法により諸物性を測定した。

#### 【0177】

(1) 多層構造重合体 (I) の重量平均粒子径

乳化重合にて得られた多層構造重合体 (I) のポリマーラテックスを大塚電子(株)製の光散乱光度計 DLS-700 を用い、動的光散乱法で測定した。

#### 【0178】

(2) 多層構造重合体 (I)、および樹脂組成物 (III) のゲル含有率  
所定量 (抽出前質量) の多層構造重合体 (I) (重合後、得られた凝固粉)、または樹脂組成物 (III) (押出後得られたペレット状物) をアセトン溶媒中還流下で抽出処理、この処理液を遠心分離により分別、アセトン不溶分を乾燥後、質量を測定し (抽出後質量)、以下の式にて算出した:

$$\text{ゲル含有率 (\%)} = \text{抽出後質量 (g)} / \text{抽出前質量 (g)} \times 100.$$

#### 【0179】

(3) 多層構造重合体 (I) のガラス転移温度 ( $T_g$ )

ポリマーハンドブック [Polymer Handbook (J. Brandrup, Interscience, 1989) (非特許文献1)] に記載されている値を用いて FOX の式から算出した。

#### 【0180】

(4) 熱可塑性重合体 (II) の還元粘度



重合体 0.1 g をクロロホルム 100 mL に溶解し、25℃で測定した。

【0181】

(5) アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルムの引張試験

東洋精機製作所社製ストログラフ T を用い、巾 20 mm、膜厚 125  $\mu$ m の試験片を使用し、初期のチャック間距離 25 mm で、速度 50 mm/min かつ温度 23℃ [引張試験条件 (a)]、あるいは、速度 300 mm/min かつ温度 15℃ [引張試験条件 (b)] の条件で、終点のチャック間距離 33 mm となるように JIS K7127 の試験方法に従って行った。

【0182】

(6) アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルムの曇価の値

JIS K7136 の試験方法に従って測定した (曇価の値が 40% を越えるフィルムに関しても同様の試験方法で実施した)。

【0183】

(7) アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルムの表面光沢

グロスメーター (ムラカミカラーリサーチラボラトリー製 GM-26D 型) を用い、60° での表面光沢を測定した。

【0184】

(8) アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルムの HDT (熱変形温度)

アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルムの原料ペレットを、射出成形にて ASTM D648 に基づく熱変形温度測定試片に成形し、60℃で4時間アニール後、低荷重 (0.45 MPa) で ASTM D648 に従って測定した。

【0185】

(9) 積層成形品の耐熱老化性試験

積層成形品を 80℃、400 時間加熱した時の外観評価を示す。表示は以下のとおりである。

○: 変化なし

×: 白化、曇りあり。

## 【0186】

(10) アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルムおよび積層成形品の鉛筆硬度

JIS K5400に従って測定した。なお、アクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度は、フィルム単体で測定した。

## 【0187】

(11) 積層成形品の耐擦傷性

5枚重ねのガーゼ上に0.049MPaの荷重をかけ、ストローク100mm間を30往復/分の速さで200往復擦傷した時の成形品の外観評価を示す。表示は以下の通りである。

○: 傷つきなし

△: 傷つきあり

×: 傷つきあり、擦傷した部分に白化も見られる。

## 【0188】

(12) 積層成形品の耐芳香剤性

成形品の表面に、内径38mm、高さ15mmのポリエチレン製円筒を置き、圧着器で試験片に強く密着させ、その開口部に自動車用芳香剤（「グレイスメイトピー柑橘系」、ダイヤケミカル社製）を5mL注入する。開口部にガラス板で蓋をした後、55℃に保持した恒温槽に入れ4時間放置する。試験後、圧着器を取り外し、試験片を水洗した後、風乾し、試験部の表面状態を観察する。

## 【0189】

評価基準は以下のとおりである。

○: 変化なし

×: 結晶状物が析出した

(13) 積層フィルムの耐成形白化性

得られた積層フィルムを、真空引き機能を持つ金型にキャビティー側にアクリル樹脂層 (A) が向くように配し、140℃で1分間加熱した後、真空成形をおこなった。不要部分をトリミングした後、真空成形した積層フィルムを金型の底（成形品の表面側）に1cm<sup>2</sup>四方の凹み（深さ1mm）がある射出成形金型に

配した状態で、基材となるABS樹脂「バルクサムTM25B」(UMGABS社製;商品名)を熱可塑性樹脂フィルム(C)側に射出成形(J85ELII型射出成形機(日本製鋼所社製)、シリンダー温度250℃ 射出速度30% 射出圧力43%、金型温度60℃)し、インサート成形による積層成形品を得た。成形品1cm<sup>2</sup>四方凸部分の状態を観察した。表示は以下の通りである。

(白化に関して)

○:フィルム白化なし

△:フィルム弱い白化あり

×:フィルム強い白化あり

(割れに関して)

○:フィルム割れなし

×:フィルム割れあり。

#### 【0190】

(実施例1)

多層構造重合体(I-1)100部、配合剤としてチバスベシャリティケミカルズ社製「商品名:チヌビン234」2.7部、旭電化工業社製「商品名:アデカスタブAO-50」0.1部、旭電化工業社製「商品名:アデカスタブLA-57」0.3部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。この混合物を230℃に加熱した脱気式押出機(池貝鉄工(株)製PCM-30)に供給し、混練してペレットを得た。

#### 【0191】

アクリル樹脂層(A)として、上記の方法で製造したペレットを80℃で一昼夜乾燥し、300mm巾のTダイを取り付けた40mmφのノンベントスクリー型押出機(L/D=26)を用いてシリンダー温度180~240℃、Tダイ温度240℃で125μm厚みのアクリル樹脂フィルムを製膜した。得られたアクリル樹脂フィルムの熱変形温度、光沢、引張試験前後の曇価の値を測定した。

#### 【0192】

熱可塑性樹脂層(C)として、ABS樹脂「ダイヤペットABS SW7」(三菱レイヨン社製;商品名)を用い、300mmTダイを取り付けた、400×

ツシユのスクリーンメッシュを設けた40mmφのノンベントスクリー型押出機(L/D=26)を用いて、シリンダー温度180℃~220℃、Tダイ温度230℃の条件下で、Tダイを介して熔融押出した樹脂を75℃に温調した3本のポリッシングロールを介して、厚み125μmに製膜したフィルムを用いた。

### 【0193】

次に、アクリル樹脂フィルムに加飾層(B)としてグラビア印刷にて木目柄および漆黒柄を施し、最後に加熱ロールを介して、加飾層(B)が熱可塑性樹脂フィルムに接するように配して、熱ラミネーションして積層フィルムを得た。  
なお、積層成形品の評価は、耐成形白化性評価用に作製した成形品で実施した。

### 【0194】

(実施例2、3)

実施例1における多層構造重合体(I-1)の代わりに、多層構造重合体(I-1)と、熱可塑性重合体(II)であるMMA/MA共重合体(MMA/MA=99/1、還元粘度 $\eta_{sp}/c=0.06\text{ L/g}$ )を、それぞれ表1に示す割合で混合した樹脂組成物(III)を用いること以外は、実施例1と同様の方法で、アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

### 【0195】

【表1】

	多層構造重合体(I) 添加量 [部]					熱可塑性 重合体(II) 添加量 [部]	多層構造重合体(I)、 または、樹脂組成物(III) のゲル含有率 [%]
	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5		
実施例1	100						70
実施例2	90					10	63
実施例3	75					25	52.5
実施例4		90				10	63
実施例5	75					25	52.5
実施例6	75					25	52.5
実施例7	75					25	52.5
実施例8	75					25	52.5
比較例1			100				60
比較例2				32		68	27
比較例3					16	84	14

(注) その他配合物: チヌビン234 (実施例1~4、6~8)、アデカスタブLA-31 (実施例5、比較例1~3)

### 【0196】

## (実施例 4)

実施例 1 における多層構造重合体 (I-1) の代わりに、多層構造重合体 (I-2) と、実施例 2 および 3 で用いた熱可塑性重合体 (II) を、それぞれ表 1 に示す割合で混合した樹脂組成物 (III) を用いる以外は、実施例 1 と同様の方法で、アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

## (実施例 5)

実施例 3 で配合剤として用いたチヌビン 234 の代わりに、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブ LA-31」2.1 部を使用する以外は実施例 3 と同じ条件で、実施例 1 と同様の方法で、アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

## (実施例 6)

あらかじめフィルム状に成形した熱可塑性樹脂層 (C) に加飾層 (B) としてグラビア印刷にて木目柄および漆黒柄を施し、最後に加熱ロールを介して、加飾層 (B) がアクリル樹脂フィルムに接するように配して、熱ラミネーションして積層フィルムを得た以外は、実施例 3 と同じ条件で、実施例 1 と同様の方法で、アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

## (実施例 7)

実施例 3 で得られた積層フィルムを、真空引き機能を持ち、金型の底 (成形品の表面側) に  $1\text{ cm}^2$  四方の凹み (深さ  $1\text{ mm}$ ) がある射出成形金型に、キャビティー側にアクリル樹脂層 (A) が向くように配し、 $140^\circ\text{C}$  で 1 分間加熱した後、真空成形をおこなった。引き続き、基材となる ABS 樹脂「バルクサム TM 25B」(UMGABS 社製; 商品名) を熱可塑性樹脂層 (C) 側に射出成形 (J85ELII 型射出成形機 (日本製鋼所社製)、シリンダー温度  $250^\circ\text{C}$  射出速度 30% 射出圧力 43%、金型温度  $60^\circ\text{C}$ ) し、インモールド成形による積層成形品を得た以外は、実施例 3 と同じ条件で、実施例 1 と同様の方法で、アクリル樹脂層 (A) となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

## (実施例 8)

製膜の際、幅 0.5 mm のスリットから押出した熔融状態のアクリル樹脂組成物を 2 本の金属製冷却ロール間に通し、バンク（樹脂溜まり）の無い状態で樹脂を挟持し圧延されず面転写させた後、これを巻き取り機で紙巻に巻き取ることによって 125  $\mu$ m のアクリル樹脂フィルムを製造する以外は、実施例 3 と同じ条件で、実施例 1 と同様の方法で、アクリル樹脂層（A）となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。なお、加飾層（B）形成において、印刷抜けが少なく良好であった。

## 【0197】

## (比較例 1)

多層構造重合体（I-3）100 部、配合剤として旭電化工業社製「商品名：LA-31」2.1 部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブ AO-50」0.1 部、旭電化工業社製「商品名：アデカスタブ LA-57」0.3 部を添加した後、ヘンシェルミキサーを用いて混合した。この混合物を 230℃ に加熱した脱気式押出機（池貝鉄工（株）製 PCM-30）に供給し、混練してペレットを得た。

## 【0198】

アクリル樹脂層（A）として、上記の方法で製造したペレットを 80℃ で一昼夜乾燥し、300 mm 巾の T ダイを取り付けた 40 mm  $\phi$  のノンベントスクリー型押出機（L/D=26）を用いてシリンダー温度 180～240℃、T ダイ温度 240℃ で 125  $\mu$ m 厚みのアクリル樹脂フィルムを製膜した。このアクリル樹脂フィルムをアクリル樹脂層（A）とする以外は、実施例 1 と同様の方法で、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

## 【0199】

## (比較例 2)

比較例 1 における多層構造重合体（I-3）の代わりに、多層構造重合体（I-4）と、実施例 2 および 3 で用いた熱可塑性重合体（II）を表 1 に示す割合で混合した樹脂組成物（III）を用いること以外は、比較例 1 と同様の方法で、アクリル樹脂層（A）となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を

作製し、評価した。

# 【0200】

(比較例3)

比較例1における多層構造重合体(I-3)の代わりに、多層構造重合体(I-5)と、実施例2および3で用いた熱可塑性重合体(II)を表1に示す割合で混合した樹脂組成物(III)を用いること以外は、比較例1と同様の方法で、アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルム、積層フィルム、成形品を作製し、評価した。

# 【0201】

実施例1～8および比較例1～3より得られたアクリル樹脂層(A)となる積層フィルム、および積層成形品の各測定結果を表2に示す。

# 【0202】

【表2】

	アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルム						積層フィルム				積層成形品				
	引張試験条件	試験前		試験後		HDT [°C]	鉛筆 硬度	耐成形白化性				鉛筆 硬度	耐擦 傷性	耐熱 老化 性	耐 芳香 剤性
								木目		漆黒					
		光沢	曇価	曇価	曇価差			白化	割れ	白化	割れ				
実施例1	a	151	0.5	0.5	0	83	HB	○	○	○	○	HB	△	○	○
	b			1.4	0.9			○	○	○	○				
実施例2	a	153	0.5	0.6	0.1	87	F	○	○	○	○	F	○	○	○
	b			1.5	1			○	○	○	○				
実施例3	a	153	0.5	4.4	3.9	90	H	○	○	△	○	H	○	○	○
	b			14.6	14.1			○	○	△	○				
実施例4	a	153	0.5	0.8	0.3	92	H	○	○	○	○	H	○	○	○
	b			2.3	1.8			○	○	○	○				
実施例5	a	153	0.5	4.5	4	90	H	○	○	△	○	H	○	○	×
	b			14.4	13.9			○	○	△	○				
実施例6	a	153	0.5	4.4	3.9	90	H	○	○	△	○	H	○	○	○
	b			14.6	14.1			○	○	△	○				
実施例7	a	153	0.5	4.4	3.9	90	H	○	○	△	○	H	○	○	○
	b			14.6	14.1			○	○	△	○				
実施例8	a	155	0.4	4.4	4	90	H	○	○	△	○	H	○	○	○
	b			14.4	14			○	○	△	○				
比較例1	a	143	0.7	0.9	0.2	79	4B	○	○	○	○	4B	×	×	×
	b			5.3	4.6			○	○	○	○				
比較例2	a	150	0.6	37.2	36.6	92	HB	×	○	×	○	HB	△	○	×
	b			68.4	67.8			×	○	×	○				
比較例3	a	140	2.2	98.7	96.5	100	2H	×	×	×	×	2H	○	○	×
	b			フィルム破断のため測定不能				×	×	×	×				

引張試験条件:

a:巾20mm、膜厚125μm、初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23°C

b:巾20mm、膜厚125μm、初期のチャック間距離25mm、速度300mm/min、温度15°C

# 【0203】

アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度が2B以上、熱

変形温度が80℃以上である、実施例1～8では、耐擦傷性に優れた積層成形品を得ることができた。アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度がF以上、熱変形温度が85℃以上の実施例2～8においては特に優れた耐擦傷性を示し、積層成形品表面に傷つきは見られなかった。

さらに、アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルムにおいて、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の引張試験条件(a)で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片をJIS K7136(曇価の測定方法)の試験方法にて測定した値と、試験前の試験片をJIS K7136(曇価の測定方法)の試験方法にて測定した値との差が30%以下である実施例1～8では、積層フィルムの耐成形白化性において木目および漆黒の何れにおいても問題が生じず、積層成形品の耐熱老化性においても問題なかった。特に、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度300mm/min、温度15℃の引張試験条件(b)で、終点のチャック間距離33mmとなるように行った引張試験における、引張試験前と試験後の試験片をJIS K7136(曇価の測定方法)の試験方法にて測定した値の差が10%以下である実施例1、2、4は、積層フィルムの耐成形白化性に特に優れており、漆黒調の印刷柄においても白化が見られなかった。

#### 【0204】

一方、アクリル樹脂層(A)となるアクリル樹脂フィルムの鉛筆硬度が2B未満である比較例1では、積層成形品表面の耐擦傷性に欠けるものとなり、さらに、積層成形品最表層のアクリル樹脂層(A)の熱変形温度が79℃のため、積層成形品表面の耐熱老化性を満たすものではなく、工業的利用価値は低くなってしまう。上記の引張試験条件(a)における引張試験の前後でそれぞれの試験片のJIS K7136(曇価の測定方法)の試験方法にて測定した値の差が30%を超える比較例2および3においては、積層フィルムの耐成形白化性を十分に満たすものを得ることができず、木目・漆黒の両方において成形白化が目立ち、印刷柄が消えてしまう等、工業的利用を考えると価値は低くなる。

#### 【0205】



## 【発明の効果】

本発明によれば、アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾20mmの試験片を初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃の条件で、終点のチャック間距離33mmとなるように引張試験を行った後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値と、該引張試験前の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）の試験方法にて測定した値との差が30%以下であり、かつ鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であるアクリル樹脂層（A）と、熱可塑性樹脂層（C）と、を有する積層フィルムまたはシートを採用すると、インサート成形、またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を満足する積層フィルムまたはシートを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 インサート成形またはインモールド成形を施した時に、成形品が白化しない、かつ車輛用途に用いることができる表面硬度、耐熱性を有する積層フィルムまたはシート、及びこの積層フィルムまたはシートを含む積層成形品を提供すること。

【解決手段】 アクリル樹脂フィルムとした場合に、巾20mmの試験片を、初期のチャック間距離25mm、速度50mm/min、温度23℃、終点のチャック間距離33mmの条件で引張試験を行い、試験前後の試験片をJIS K7136（曇価の測定方法）にて測定した値の差が30%以下であり、かつ鉛筆硬度（JIS K5400に基づく測定）が2B以上であるアクリル樹脂層（A）と、熱可塑性樹脂層（C）と、を有する積層フィルムまたはシートとする。また、その積層フィルムまたはシートを含む積層成形品とする。

【選択図】 なし

特願2003-058692

出願人履歴情報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住所  
氏名

1998年 4月23日  
住所変更  
東京都港区港南一丁目6番41号  
三菱レイヨン株式会社